

INFLUÊNCIA DO CLORETO NA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE URÂNIO EM MEIO SULFÚRICO COM ALAMINE®336

Carlos L.G. de Alvarenga¹, Carlos A. Morais¹, Marcelo B. Mansur², Luis A. Gomiero³

¹Serviço de Tecnologia Mineral, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha - 30.123-970 - Belo Horizonte, MG - Brasil
cmorais@cdtn.br – clga82@gmail.com

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha - Belo Horizonte, MG – Brasil
marcelo.mansur@demet.ufmg.br

³Indústrias Nucleares do Brasil S/A – INB/Caetité
Fazenda Cachoeira, s/n, Distrito de Maniaçu, Zona Rural. Caetité/BA. CEP 46400-000, Brasil
gomiero@inb.gov.br

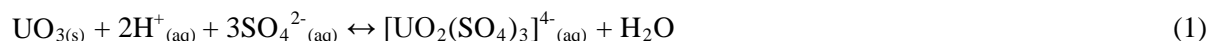
RESUMO

Este trabalho apresenta uma avaliação comparativa entre os seguintes sistemas de extração de urânio: U-H₂SO₄-Alamine®336 e U-H₂SO₄-Cl-Alamine®336. A concentração de urânio foi fixada em 2,0 g.L⁻¹ e a concentração de íons cloreto variou de 0,0 a 7,0 g.L⁻¹. A concentração de Alamine®336 variou de 17,7 a 70,7 g.L⁻¹ e a de sulfato (SO₄²⁻) de 25,92 a 97,92 g.L⁻¹. Exxsol®D100 e tridecanol 5% v/v foram usados como diluente e modificador, respectivamente. Comparando os resultados obtidos, observa-se que a presença de cloreto na solução de alimentação tem impacto negativo sobre a extração de urânio com Alamine®336, sendo que a porcentagem de extração de urânio é reduzida drasticamente na presença de cloreto em altas concentrações. Em baixas concentrações de cloreto, tal efeito negativo pode ser inibido aumentando-se a concentração de Alamine®336 ou diminuindo a concentração de sulfato. Para explicar o efeito negativo da presença do cloreto, dois prováveis mecanismos de extração para esses sistemas são apresentados: a competição entre o cloreto e o sulfato durante a protonação da amina e a extração do cloreto pelo complexo sulfato-amina, competindo com o trissulfatouranilato VI. Esses mecanismos podem ocorrer simultaneamente.

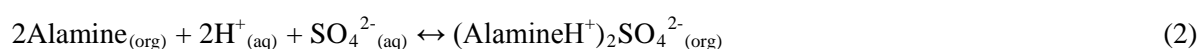
PALAVRAS-CHAVE: urânio; extração líquido-líquido; cloreto; Alamine 336.

1. INTRODUÇÃO

A empresa INB, Indústrias Nucleares do Brasil S.A., unidade Caetité/BA, utiliza a extração líquido-líquido (ELL) com a amina terciária - Alamine[®]336 - para concentração e purificação do urânio proveniente do licor de lixiviação sulfúrica. A lixiviação dá-se conforme a Equação 1:



Para extrair o urânio desse licor sulfúrico a Alamine[®]336 deve ser previamente protonada, como apresenta Equação 2, a seguir:



A extração de urânio na forma do trissulfatouranilato VI ((AlamineH⁺)₂SO₄²⁻) em meio sulfúrico utilizando Alamine 336[®] é dada pela Equação 3 (Mackenzie, 1997):



A re-extração e a posterior precipitação do urânio são realizadas em meio NaCl. O projeto original da unidade previa à incorporação da água mãe de precipitação ao efluente aquoso do processo, que devido à escassez de água na região em que se localiza a mina, é recirculada após tratamento prévio com cal. A recirculação da água causa mudanças contínuas na composição do licor de alimentação da etapa de ELL, principalmente em relação ao teor de cloreto (Cl⁻) presente no licor, que no tratamento com cal não é removido. Como a presença de íons cloreto causa impacto negativo na extração de urânio utilizando aminas terciárias (Soldenhoff *et al.*, 2000; Morais e Gomiero, 2005), em cada ciclo de recirculação de água a eficiência de extração do urânio diminui, causando queda na produção de concentrado de urânio e perdas econômicas nessa unidade. Uma das alternativas utilizada para minimizar esse efeito é a adição de água nova ao processo, o que impacta os custos e a logística de produção.

Vários estudos têm sido realizados no sentido de eliminar o cloreto do processo de produção de concentrado de urânio da INB/Caetité (Morais e Gomiero, 2005; Morais *et al.*, 2005). Embora o problema do cloreto seja citado em literatura (Morais e Gomiero, 2005), nenhum mecanismo de extração de urânio nessas condições foi profundamente estudado. Sendo assim, estudar os efeitos da presença do íon cloreto (Cl⁻) na extração líquido-líquido de urânio em meio sulfúrico, frente às variáveis operacionais mais importantes do processo da INB/Caetité, como concentração de íons sulfato, cloreto e do extratante, torna-se relevante.

2. METODOLOGIA

2.1. Reagentes e Soluções

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas em laboratório a partir de três soluções concentradas: uma solução estoque de urânio a 5,0 g.L⁻¹ U₃O₈ preparada pela dissolução de diuranato de amônio puro (NH₄U₂O₇) - 99% m/m - em solução aquosa contendo algumas gotas de ácido sulfúrico para acelerar a dissolução; e outras duas soluções estoques de ácido sulfúrico e cloreto de sódio. Para os experimentos, a concentração de urânio foi mantida em 2,0 g.L⁻¹. A concentração de íons sulfato variou

de 25,9 a 97,9 g.L⁻¹, enquanto que a dos íons cloreto variou de 0,0 a 7,0 g.L⁻¹. O pH inicial variou de 0 a 1. A fase orgânica foi preparada pela dissolução de Alamine[®]336 (trioctilamina + tridecilamina - Cognis - 95% de pureza) em diferentes concentrações variando de 17,7 a 70,7 g.L⁻¹ em querosene comercial (Exxsol[®]D100) e adicionado 5% m/m de tridecanol, usado como modificador.

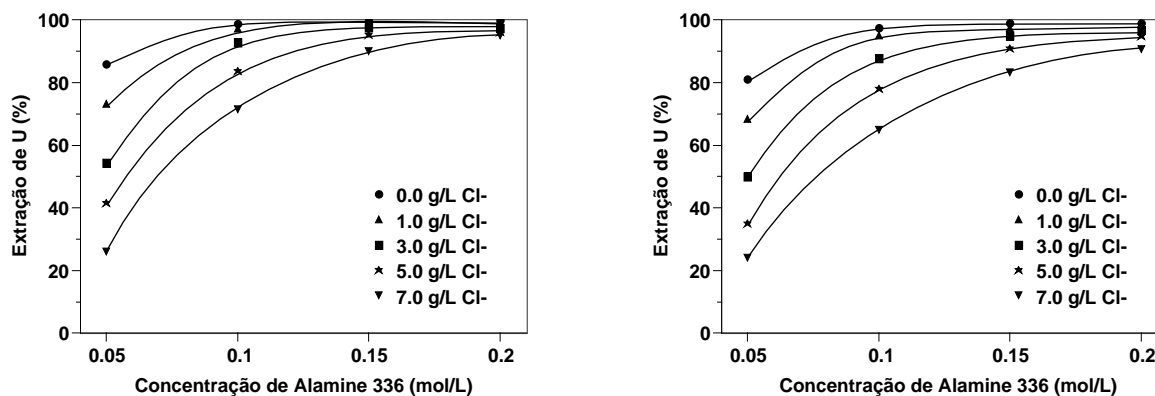
2.2. Procedimento experimental

Os ensaios de extração de urânio em meio sulfúrico foram realizados com relação volumétrica entre as fases igual a 1 (30 mL cada) em temperatura ambiente, (25±2) °C, durante 5 minutos com agitação mecânica constante de aproximadamente 180 rotações por minuto (rpm), utilizando impelidor de vidro. Após o término da agitação, transferiu-se o conteúdo do béquer para um funil de separação, onde se esperou mais 5 minutos até que não houvesse mais nenhuma dispersão entre as fases. A fase aquosa, agora o refinado, sendo mais densa, foi coletada em um recipiente e identificada; a fase orgânica carregada, agora o extrato, foi coletada logo depois. Cada recipiente contendo o refinado e o extrato foi encaminhado para análise das concentrações de seus constituintes. A concentração de urânio na fase aquosa foi determinada pela técnica de ativação de nêutrons usando o reator TRIGA MARK IPR-R1. Tal método consiste em expor um elemento químico a um fluxo de nêutrons produzindo um novo nuclídeo radioativo. A concentração de urânio na fase orgânica foi obtida pelo balanço de massa. O pH da fase aquosa foi medido antes e após a extração usando um pHmetro Digimed.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o efeito do íon cloreto na extração de urânio a partir de soluções sulfúricas em diferentes concentrações de Alamine[®]336. O pH final ficou entre 0 e 2 para todos os testes. Os seguintes comportamentos citados em literatura (Mackenzie, 1997; Soldenhoff *et al.*, 2000; Moraes e Gomiero, 2005; Merrit, 1971) foram confirmados: (i) diminuição da extração de urânio em concentrações mais elevadas dos íons cloreto e sulfato, e (ii) aumento da extração de urânio em concentrações mais elevadas de Alamine 336[®].

Segundo Merritt (1971), para uma solução contendo 9,6 g.L⁻¹ de sulfato o coeficiente de extração de urânio é da ordem de 1000, enquanto que para uma solução contendo 96,0 g.L⁻¹ de sulfato o coeficiente de extração cai para valores abaixo de 100, mesmo a Alamine[®]336 apresentando uma seletividade muito maior para o urânio do que para o sulfato. Tal constatação foi observada neste trabalho. A diminuição da eficiência de extração de urânio com o aumento da concentração de íons cloreto, independentemente da concentração de íons sulfato ou de Alamine[®]336 na alimentação, também foi observado por Soldenhoff *et al.* (2000). Este último resultado pode ser explicado por três hipóteses:



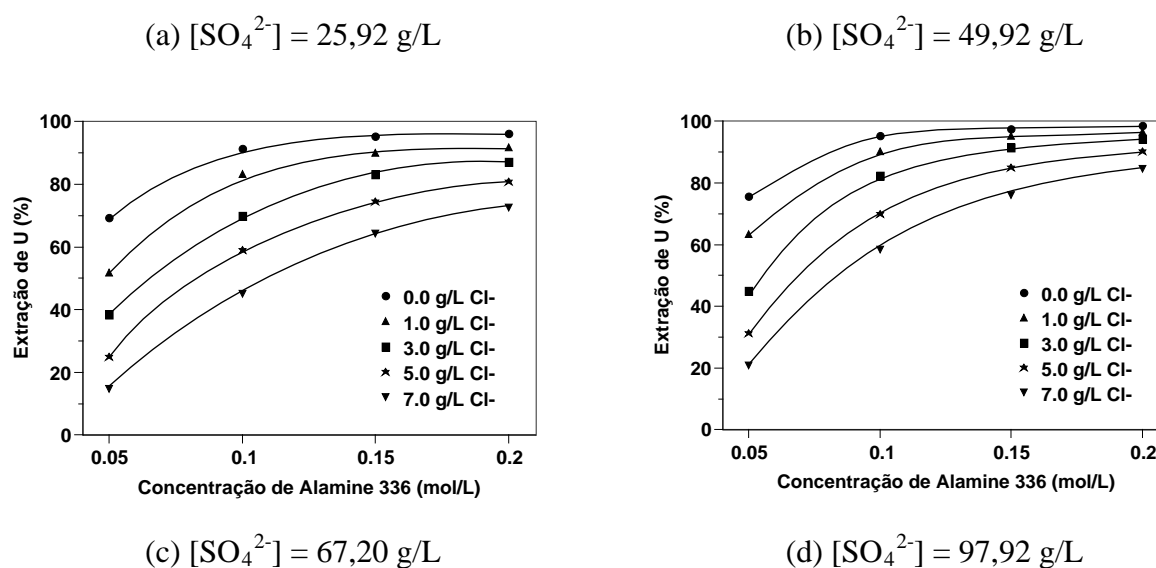
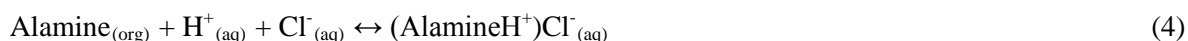


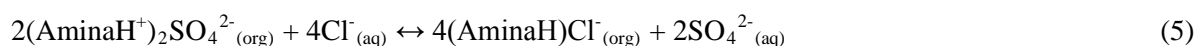
Figura 1 – Influência da concentração de cloreto, sulfato e Alamine 336[®] na extração de urânio (T = 25 °C).

- (i) Os íons cloreto podem competir com os íons sulfato durante a reação de protonação da amina, de acordo com a Equação 4, que é favorecida com o aumento da concentração de íons cloreto.



Neste caso, a substituição do sulfato pelo cloreto na protonação da amina dificulta o mecanismo de troca aniônica posterior (Equação 3), pela diminuição de concentração do complexo sulfato-amina. Como a extração de urânio diminui com o aumento da concentração de cloreto, caso o complexo $(\text{AminaH}^+)\text{Cl}^-$ extraia urânio, sua constante de equilíbrio é, necessariamente, menor que a constante de equilíbrio da reação de extração de urânio pelo complexo $(\text{AminaH}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$.

- (ii) O cloreto pode ser extraído pelo complexo sulfato-amina, competindo com o trissulfatouranilato VI, de acordo com a Equação 5, que também é favorecida com o aumento de íons cloreto e também pode dificultar o mecanismo de troca aniônica posterior (Equação 3). Esta hipótese também foi discutida por Soldenhoff *et al.* (2000).



- (iii) Ambos os mecanismos podem acontecer simultaneamente.

Portanto, a fim de compensar a queda na extração de urânio, devido ao aumento na concentração de íons cloreto, a concentração de íons sulfato deve ser reduzida ou a concentração de Alamine[®]336 deve

ser aumentada, ou ambas as ações devem ser tomadas. De acordo com os resultados apresentados na Figura 1 (d), por exemplo, 91,3% de urânio foi extraído com 17,7 g.L⁻¹ de Alamine[®]336 na ausência dos íons cloreto e na concentração de SO₄²⁻ de 97,9 g.L⁻¹. Se a concentração de íons cloreto é aumentada para 1,0 g/L, mantendo-se constante a concentração de sulfato e Alamine[®]336, a extração de urânio cai para 83,3%. Portanto, para manter a extração de urânio superior a 90%, quando a concentração de Cl⁻ é de 1,0 g.L⁻¹, é necessário reduzir a concentração de íons sulfato para, pelo menos, 67,2 g.L⁻¹, como verificado na Figura 1 (c), ou aumentar a concentração de Alamine[®]336 para, pelo menos, 53,1 g.L⁻¹. Assim, aumentar a concentração do extratante e/ou diminuir a concentração de sulfato são as variações possíveis quando a presença de cloreto não puder ser controlada e deseja-se manter a mesma porcentagem de extração de urânio. Ou seja, quanto maior a porcentagem de extração almejada, mais restritivas são as alternativas de controle de acordo com os dados apresentados nesse trabalho.

4. CONCLUSÕES

A presença de íons cloreto afeta negativamente a extração do urânio em meio sulfúrico utilizando Alamine[®]336 como agente extratante. Tal efeito foi quantificado experimentalmente reproduzindo as soluções com as concentrações típicas verificadas pelas Indústrias Nucleares do Brasil S/A - INB, em Caetité, BA. Para a faixa de concentrações estudada neste trabalho, a diminuição da eficiência de extração, devido à presença de cloreto, pode ser compensada aumentando a concentração do agente de extração ou diminuindo a concentração de sulfato.

Dois possíveis mecanismos podem ocorrer simultaneamente com a presença de íons cloreto. O primeiro é a concorrência entre os íons cloreto e sulfato durante a protonação da amina, e a segunda é a extração de cloreto pelo complexo de amina-sulfato, competindo com complexo trissulfatouranilato VI. A análise dos dados incorporando os coeficientes de atividade de cada constituinte está sendo realizada para compreender melhor a extração nas condições apresentadas neste trabalho.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro e aos técnicos do CDTN que participaram da execução deste trabalho, em especial a Luiz Carlos da Silva, Liliane Pacheco Tavares e Wagner de Souza

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Mackenzie, J.M.W. Uranium solvent extraction using tertiary amines. In: ALTA 1997 Uranium Ore Yellow Cake Seminar. ALTA Metallurgical Services, Melbourne, Austrália, 1997.

Soldenhoff, K., Wilkins, D., Shamieh, M. & Ring, R. Solvent extraction of uranium in the presence of chloride. Proceedings of the International Symposium on the Process Metallurgy of Uranium – URANIUM 2000. Saskatoon, Canada, p. 35-46, 2000.

Morais, C.A & Gomiero, L.A. Uranium stripping from tertiary loaded solution by ammonium sulfate. Minerals Engineering 18, p. 1277-1281, 2005.

Morais, C.A; Gomiero, L.A.; Filho, W.S.; Júnior, H.R. Uranium stripping from tertiary amine by sulfuric acid solution and its precipitation as uranium peroxide. Minerals Engineering, v. 18, p. 1331-1333, 2005.

Merritt, R.C. The extractive metallurgy of uranium. Colorado: Colorado School of Mines Research Institute, USA, 1971.